



Nanoteknologi og materialekemi - nye muligheder for fremtidens energiteknologier

Smith, A.; Linderorth, Søren

Published in:
dansk kemi

Publication date:
2004

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Smith, A., & Linderorth, S. (2004). Nanoteknologi og materialekemi - nye muligheder for fremtidens energiteknologier. *dansk kemi*, 85(12), 18-20.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Nanoteknologi og materialekemi

- nye muligheder for fremtidens energiteknologier

Af Anders Smith og Søren Linderøth, Afdelingen for Materialeforskning, Forskningscenter Risø

Nanoteknologi har fået en fremtrædende rolle i offentlighedens opfattelse af fremtidens naturvidenskab. Det er også et område, der har stor politisk bevågenhed. Således er nanoteknologi et af indsatsområderne for den forsknings- og innovationsfond på mindst 16 mia. kr., som regeringen i 2004 indgik aftale om at oprette.

Nanoteknologien har affødt en række nye forskningsområder på grænsen mellem især fysik, biokemi og medicin, men den er også kommet til at spille en rolle for traditionelle kemiske discipliner som elektrokemi og katalyse. Her forsøger vi at illustrere nanoteknologiens betydning for materialekemi. Der tages udgangspunkt i brændselscelleforskningen på Forskningscenter Risø.

Nanoteknologi

Som følge af den store fokus på nanovidenskab og nanoteknologi har der været tendens til, at mange forskningsområder med større eller mindre ret er blevet udstyret med fornavnet »nano«. Det er derfor vigtigt at definere begrebet nanoteknologi. Almindeligvis defineres nanovidenskab som studiet af materialer og deres egenskaber på længdeskalaer, der strækker sig fra det atomare (ca. 0,1 nanometer) over det molekylære til det makromolekylære (ca. 100 nanometer). Parallelt med dette defineres nanoteknologi som design, produktion og anvendelse af strukturer eller systemer ved at kontrollere deres egenskaber på disse længdeskalaer. Materialer, hvis dimensioner i en eller flere retninger ligger inden for denne *nanoskala*, kan have egenskaber, der både afviger fra det atomare og fra det makroskopiske. På den måde spænder nanoskalaen en bro ud mellem to forholdsvis velforståede skalaer: Den atomare, hvor kvantemekanikken kan forklare f.eks. molekylkonfigurationer, bindingsenergier og reaktionsbarrierer, og den makroskopiske, hvor man kan udlede faste stoffers krystalstrukturer, finde ligevægtskoncentrationer ved kemiske reaktioner og beregne transportkoefficienter.

Der er mindst to årsager til, at nanovidenskab og -teknologi har oplevet en eksplosiv vækst i de senere år: Der er kommet en række eksperimentelle metoder, der gør det muligt at manipulere med stoffet på nanoskala, og den markante øgning i regnekraft, der skyldes nye og stadigt hurtigere computere, har gjort det muligt at regne i detaljer på nanosystemer. Det har ellers været vanskeligt, for nanopartikler indeholdt for mange elementære bestanddele til at tillade direkte udregninger fra bunden, men var også for små til, at man kunne anvende traditionelle statistisk-termodynamiske metoder.

Nanokemi

I en vis forstand er nanoteknologi selvfølgelig en gammel udvikling, også i kemien. Således er (heterogen) katalyse et næsten prototypisk nanoemne: Det foregår ved grænseflader, hvis atomare struktur er altafgørende for reaktionsforløbene. Man har da også i masser af år fremstillet stadigt mere porøse katalysatorer for at forøge det aktive overfladeareal, og man har arbejdet på at kontrollere overfladernes stabilitet og orientering. Denne udvikling har det danske firma Haldor

Topsøe A/S en stor andel i. Det er imidlertid nyt, at man nu kan følge processerne ved overfladen i atomar opløsning. Man kan designe sin katalysator på nanometer-niveau (omend det måske endnu ikke er økonomisk rentabelt at gøre det), og vha. computersimulationer er det muligt at få en øget teoretisk forståelse af processerne.

Nanoskalaen er også den karakteristiske skala for mange biologiske fænomener (DNA, proteinsyntese, enzymer) og har altid spillet en vigtig rolle i biokemien. Også her har nye metoder givet nye muligheder, ofte inspireret af udviklingen inden for andre fag, f.eks. fysik.

Materialeegenskaber på nanoskala

Nanopartikler kan have nye og interessante egenskaber på flere områder:

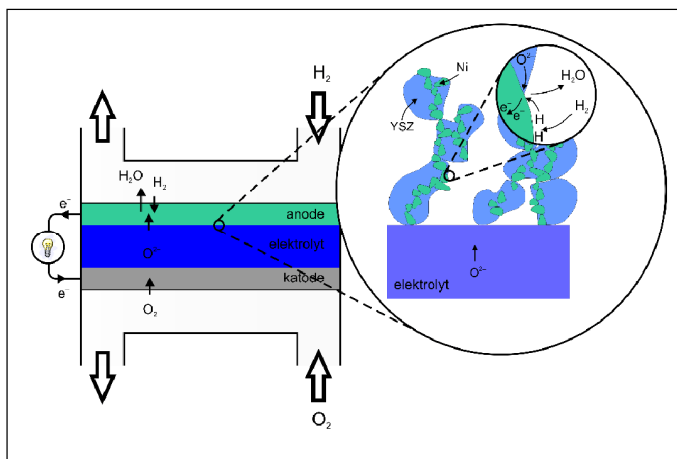
- De kan have nye *elektroniske* egenskaber (da elektronernes kvantemekaniske egenskaber begynder at manifestere sig ved disse længdeskalaer).
- Nanopartikler kan have nye *mekaniske* egenskaber. Når partiklerne er så små, vil overfladeegenskaberne f.eks. ofte dominere over de sædvanlige bulk egenskaber. Det kan betyde, at nye krystalstrukturer bliver favoriseret, at brudstyrker ændres, og at korngrænser får nye egenskaber.
- Desuden kan nanopartikler have nye *kemiske* egenskaber, hvilket også i vid udstrækning skyldes overfladeeffekter: Heterogen katalyse foregår ved overflader, og i nanomaterialer sidder en stor brøkdel af atomerne ved grænseflader, f.eks. korngrænser eller overflader. Det øger deres kemiske aktivitet betragteligt. Endelig kan disse forskellige egenskaber kombineres i samme system, hvilket åbner et bredt spektrum af muligheder for at designe nye aktive materialer til en given anvendelse.

Fremtidens energiteknologier

Det er karakteristisk for mange af de nye energiteknologier, at deres virkemåde afhænger afgørende af kemiske processer på nanoniveau. Man kan f.eks. tænke på solceller, gassensorer og brændselsceller. Mange af de kemiske processer i f.eks. en brændselscelle er aktiverede processer, hvis rater afhænger eksponentielt af visse materialeparametre. Netop derfor kan det være det muligt at vinde størrelsesordener i ydelse ved at ændre på nanostrukturen. I modsætning til dette bygger mange af de »traditionelle« energiteknologier på mekanisk/fysiske principper, hvor produktionen af elektricitet sker ved omdannelsen af mekanisk arbejde. Af eksempler kan nævnes så forskellige systemer som gasturbiner, vindmøller og dieselgeneratorer. Her spiller nanoteknologien ganske vist også en rolle, f.eks. ved at kunne forbedre materialestivheden af en vindmøllevinge eller ved at forbedre korrosionsbeskyttelsen af et turbineblad i en gasturbine, men der er normalt ikke størrelsesordener at hente.

Elektroder i nanoregimet

Faststofelektroder og -elektrolytter spiller en vigtig rolle for en lang række elektrokemiske systemer: gassensorer, røggasrensning, batterier, membraner til separation af gasser, høj-



Figur 1. Principskitse af en fastoxidbrændselscelles virkemåde: Iltmolekylerne omdannes ved katoden til iltioner under tilførsel af elektroner. Iltionerne passerer gennem den gastætte elektrolyt og reagerer ved anoden med brint under dannelse af vand. Derved opstår der en potentialforskel mellem anode og katode, og de frigjorte elektroner ved anoden kan udføre et nyttigt arbejde i et ydre kredsløb. Det forstørrede billede viser den porøse struktur af anoden. Reaktionen foregår ved de såkaldte trefasegrænser, hvor YSZ (yttriumoxid-stabiliseret zirkoniumoxid, som også elektrolytten består af), nikkel og gasfase mødes. Omfanget af disse trefasegrænser afhænger kritisk af anodens mikrostruktur.

temperaturelektrolyse og brændselsceller. I sådanne systemer foregår de relevante kemiske processer ved trefasegrænsen, hvor elektrode, elektrolyt og gasfase mødes, og den elektriske strøm går fra at være båret af elektroner (i elektroden) til ioner (i elektrolytten). Trefasegrænsen har kun udstrækning i én dimension, og dens længde er stærkt afhængig af den mikroskopiske struktur af elektrode og elektrolyt. For at gøre polarisationsmodstanden ved elektroden mindst mulig skal trefasegrænserne maksimeres. Det kan gøres ved at styre elektrodens geometriske opbygning (f.eks. porøsitet og partikelstørrelse) og ved at forhindre, at urenheder sætter sig og blokerer reaktionsområderne. Det fordrer således, at man kan kontrollere både struktur og kemi på nanoniveau.

I lavtemperaturbrændselsceller anvendes der i dag nanopartikulært platin som elektrodemateriale, men der er problemer med, at partiklerne agglomererer og dermed vokser med tiden med nedsat aktivitet til følge. Det er derfor ønskværdigt at udvikle et stabilt materiale med en passende nanostruktur. I højtemperaturbrændselsceller (fastoxidbrændselsceller) anvendes der bl.a. små nikkelpartikler som katalysator i anoden, hvilket også kræver en stor kontrol med mikrostrukturen.

Hidtil har man hovedsagelig brugt velkendte keramiske metoder til fremstilling af fastoxidbrændselsceller. Det har betydet nogle fundamentale begrænsninger på komponenternes dimensioner. F.eks. har det været nødvendigt med en vis minimumstykkelse af elektrolytten for overhovedet at få et gastæt lag, når den fremstilles i en sprøjterobot eller ved silketryk. I takt med de stadige forbedringer af materialesammensætning og fremstillingsmetoder begynder disse begrænsninger nu at slå igennem på brændselscellernes ydeevne. Nye metoder som PLD (se boks), hvor man kan pålægge meget tynde, sammenhængende og gastætte lag, åbner derfor nye muligheder for at forbedre ydelsen ved at reducere elektrolytens tykkelse (og dermed dens indre modstand) betydeligt.

Grænseflader

Som nævnt er det vigtigt at kunne kontrollere grænsefladers struktur og sammensætning for at fremme de ønskede katalytiske reaktioner i elektroderne. Men det er også vigtigt for at kunne undgå uønskede reaktioner, f.eks. ved korrosions-

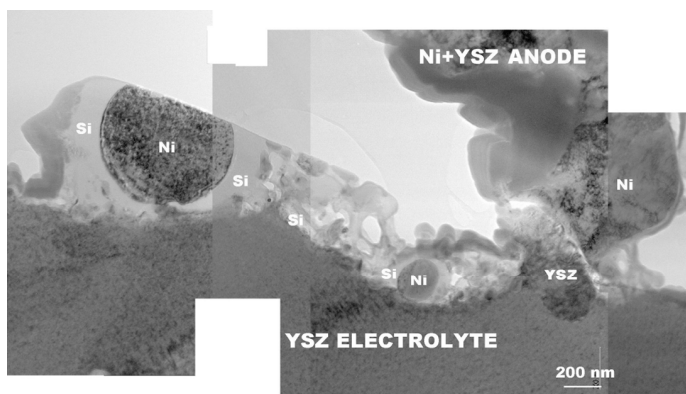
beskyttelse af metal ved høje temperaturer. Det kan være i gasturbiner eller forbrændingsmotorer, men det spiller også en afgørende rolle i brændselscellesystemer, hvor de enkelte celler forbindes elektrisk med tynde metalplader. Hvis pladerne ikke overfladebehandles, er de stærkt udsatte for korrosion ved de høje temperaturer (ca. 600-800°C) og kemisk reaktive betingelser, de udsættes for. Her kan nanoteknologien anvendes til at designe og pålægge meget tynde korrosionshæmmende belægninger, hvis struktur passer nøjagtigt til underlaget.

Metoder

Fremkomsten af en række nye materialemetoder (sammen med videreudviklingen af en række gammelkendte) er afgørende for, at nanoteknologien er kommet til at spille en rolle i elektrokemien og katalysen.

Af syntesemetoder kan nævnes PLD (Pulsed Laser Deposition), hvor man med en kraftig pulseret laser i UV-området fordampner små partikler fra et target, hvorfra de afsættes på et substrat og danner en sammenhængende film (se boks). Spraypyrolyse kan bruges til at fremstille film og partikler i nanoskala. Det sker ved at forstøve en væske, der indeholder en opløsning af forstadier til det ønskede stof. De små dråber sendes ind mod en varm overflade, hvor væsken fordampes, og de opløste stoffer dekomponerer til de ønskede oxider. Endelig kan man nævne sol-gel-metoden, hvor udgangspunktet f.eks. er uorganiske metalsalte, der ved hydrolyse gennemgår en polymeriseringsproces, hvorved der dannes en kolloid opløsning (en sol) af partikler på f.eks. 5-50 nm. Afhængig af den videre behandling kan partiklerne enten udfældes, eller man kan lade solen sætte sig til en gel, der enten kan tørres og derved omdannes til en tæt keramik eller glas, eller omdannes til en såkaldt aerogel ved at fjerne væsken i gelen ved superkritisk ekstraktion. Mange af disse nye fremstillingsmetoder, f.eks. PLD og spraypyrolyse, er trods deres konceptuelle enkelthed ret komplicerede systemer at studere teoretisk og endnu ikke fuldt ud forståede i hele deres parameterområde.

På teorisisiden er der også sket en række fremskridt. I fysikken har Density Functional Theory, hvor man fra bunden søger at regne på mangepartikelsystemer vha. kvantemekanikken, gennemgået en stadig udvikling, og den øgede regnekraft har betydet, at man også begynder at kunne undersøge komplicere-



Figur 2. Transmissionselektronmikroskopbillede af grænsefladen mellem elektrolytten og anoden i en fastoxidbrændselscelle. Det tynde lag siliciumholdigt glas, der lægger sig på grænsefladen, nedsætter den katalytiske virkning af nikkelpartiklerne og bidrager til øgede indre tab i brændselscellen. Det er derfor vigtigt at finde metoder til at kontrollere grænsefladens beskaffenhed på nanoskala. Billedet er taget af seniorforsker Yi-Lin Liu, Forskningscenter Risø.

de, ikke-støkiometriske forbindelser som keramer og dynamiske processer som katalyseforløbet ved en grænseflade.

Endelig spiller en række karakteriseringsmetoder en vigtig rolle. Transmissionselektronmikroskopet kan give en opløsningsevne bedre end 0,2 nm. I tunnelmikroskopet (STM – Scanning Tunnel Microscope eller AFM – Atomic Force Microscope) udnyttes den kvantemekaniske tunneleffekt til at måle kraften på en meget spids probe, der føres hen over en overflade. Det kan give en opløsningsevne på atomart niveau af overfladen. SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) kan give opløsninger bedre end 50 nm. Denne metode er baseret på at skyde en stråle af ioner ind mod en overflade og måle massefordelingen af de ioner, der pga. bombardementet frigøres fra overfladen.

Nanobrandelsceller

Hidtil har vi mest talt om nanoteknologien som hjælpemiddel til at kontrollere mikrostrukturen af brændselscellekomponenter, der nok kunne være små i tykkelsen, men i øvrigt var makroskopiske i udstrækning. Nedenfor berøres kort nogle af de bestræbelser, der går direkte på at realisere en brændselscelle, der er lille i alle dimensioner.

Fotosyntese og respiration er biologiske processer, der er analoge til hhv. elektrolysatoren og brændselscellen. I bioelektronik søger man at kombinere de enzymer, der styrer disse processer, med et elektrokemisk system, så man får »biologiske« energiomsætningssystemer i nanostørrelse med høj effektivitet. Sådanne tværfaglige udfordringer, der involverer bl.a. elektrochemi og biokemi på nanoskala, giver vidtrækkende perspektiver.

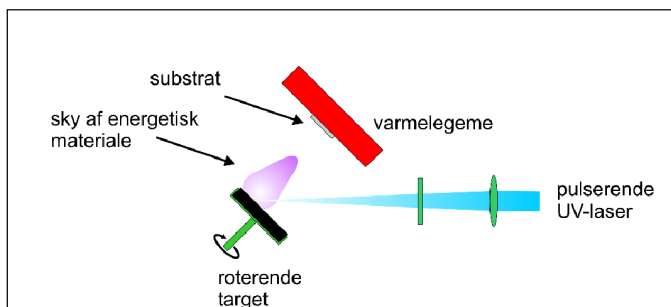
Lab on a Chip-systemer er et meget aktivt forskningsområde. Her skaleres traditionelle analysemetoder, f.eks. kromatografi, ned og anbringes på en siliciumchip, hvor de fornødne gastilførselskanaler m.v. ætzes ind vha. den samme teknologi, som anvendes til integrerede kredse. På samme måde kan man tænke sig en brændselscelle opbygget på et siliciumunderlag. Komponenternes tykkelse kan gøres meget lille, og det vil blive muligt at opnå store elektriske effekttætheder. Sådanne brændselscellechips kan så bruges som strømforsyning til mikroelektroniske enheder.

Selvom realiseringen af sådanne systemer ligger nogle år ud i fremtiden, er der dog ingen tvivl om, at nanoteknologien allerede i dag spiller en stor rolle for materialekemi.

E-mail-adresser

Anders Smith: anders.smith@risoe.dk

Søren Linderth: soeren.linderth@risoe.dk



PLD-boks

Pulsed Laser Deposition (PLD) er en metode til at fremstille tynde film. Princippet er meget simpelt: En pulseret, højenergetisk laserstråle i UV-området fokuseres på et target-materiale. Området i nærheden af det sted på overfladen, hvor strålen rammer, varmes meget hurtigt op, smelter og fordampes ved en ablationsproces. Det ablaterede materiale vekselvirker med laserstrålen og danner en såkaldt lasersky. Skyen bevæger sig udad i en retning vinkelret på target og når et substrat, hvor en tynd film afsættes. Fordelene ved PLD er, at man kan opnå en støkiometrisk overførsel af materiale fra target til substrat, at processen er simpel og fleksibel – f.eks. kan man fremstille film under højt tryk eller i en reaktiv atmosfære, og at man relativt let kan opbygge komplekse flerlagsstrukturer. Metoden har vist sig at være en alsidig og pålidelig teknik til fremstilling af tynde film af f.eks. højtemperatur-superledere, metaller, polymerer og keramer. Forskningscenter Risø har for nylig indkøbt et PLD-udstyr, der bl.a. skal bruges til at fremstille nanoskala-elektrolyttag til fastoxidbrændselsceller. Fotoet nederst viser et blik ind i kammeret, hvor den dannede lasersky (laser plume) ses.

